

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 470 606 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91113304.9

(51) Int. Cl.⁵: **F16L 11/12, B32B 27/18**

(22) Anmeldetag: 08.08.91

(30) Priorität: 09.08.90 DE 4025301

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.02.92 Patentblatt 92/07

(64) Benannte Vertragsstaaten:
ES FR GB IT SE

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**
Selnaustrasse 16
CH-8001 Zürich(CH)

(72) Erfinder: **Kerschbaumer, Franz, Dr. rer. nat.**
Masanerstrasse 147
CH-7000 Chur(CH)

(54) **Antistatische Kraftstoffleitung.**

(57) Antistatische, kälteschlagzähe und peroxydbeständige Kraftstoffleitungen, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymerschichten aufgebaut sind, von denen mindestens eine mit elektrisch leitenden Additiven modifiziert ist.

EP 0 470 606 A1

Die Erfindung betrifft eine antistatische, kälteschlagzähe und peroxidstabile Kraftstoffleitung für Kraftfahrzeuge mit niedrigem elektrischen Oberflächenwiderstand.

Seit langer Zeit werden in Kraftfahrzeugen Kraftstoffleitungen aus Polyamid 11 und Polyamid 12 eingebaut.

5 Der Nachteil solcher Rohrleitungen besteht darin, dass sie sich durch die hohe Treibstoffzirkulation, wie sie bei Einspritzmotoren üblich ist, stark aufladen können. Diese statische Ladung kann im Extremfall zu einer explosionsartigen Zerstörung der Leitungen und Austreten von Treibstoff aus den Leitungen führen. Dadurch ist ein erhöhtes Sicherheitsrisiko wegen akuter Brandgefahr gegeben. Es wurden deshalb Entwicklungen durchgeführt, entsprechende Rohrleitungen antistatisch auszurüsten. Gemäss dem Stand der
10 Technik wurden dabei in Polymere mit geringer Leitfähigkeit, besonders Polyamid 11 oder Polyamid 12, elektrisch leitende Additive wie Russ, Kohlefasern, Metallpulver eingemischt. Entsprechend modifizierte Polyamide können zwar zu Rohrleitungen verarbeitet werden und zeigen einen antistatischen Effekt, erfüllen jedoch die hohen Anforderungen der Kraftfahrzeugindustrie nicht, besonders weil die gleichzeitige Modifizierung der Polymeren zur Verbesserung der Schlagzähigkeit und der Benzinbeständigkeit, die einander
15 entgegenwirken, neben der Erhöhung der Peroxidbeständigkeit und der Leitfähigkeit Schwierigkeiten bereitet.

Aus der DE-OS 17 79 905 ist ein Tetrafluorethylenpolymerrohr zum Durchleiten flüssiger Treibstoffe mit niedrigem elektrischen Oberflächenwiderstand bekannt. Es besteht aus zwei konzentrischen Tetrafluorethylenpolymerschichten, von denen die innere Schicht fein verteilte, pulverförmige, inerte, elektrisch leitende
20 Teilchen enthält, während die äussere Schicht frei von solchen Teilchen ist. Aufgrund des verwendeten Materials ist es nicht möglich, ein solches Mehrschichtrohr auf einfache Weise thermoplastisch herzustellen. Ausserdem stehen die hohen Rohstoffkosten für das erforderliche Material einem Einsatz im Automobilbereich entgegen.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kraftstoffleitung für Kraftfahrzeuge der eingangs genannten Gattung
25 vorzuschlagen, die bei einfacherer und kostengünstiger Herstellung im Betrieb den gewünschten niedrigen elektrischen Oberflächenwiderstand gewährleistet.

Diese Aufgabe wird durch eine Kraftstoffleitung mit den Merkmalen gemäss des Anspruchs 1 gelöst.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass nicht die gesamte Rohrwand einen niedrigen Oberflächenwiderstand aufweisen muss, sondern dass eine relativ dünne antistatische Schicht genügt, das
30 Gesamtrohr antistatisch so auszurüsten, dass kein Spannungsaufbau über 6KV/cm, bevorzugt über 1KV/cm, mehr gemessen wird.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemässen Kraftstoffleitungen ist, dass sie aus mehreren Schichten bestehen können, von denen nur eine, meist relativ dünne Schicht, antistatisch ausgerüstet sein muss. Die Anordnung dieser antistatischen Schicht im Verbund mit den weiteren Rohrschichten ist dabei
35 nebensächlich.

Es ist weiterhin vorteilhaft, dass die restlichen Schichten der erfindungsgemässen Kraftstoffleitung dieser durch geeignete Modifikation zusätzliche andere wichtige Eigenschaften verleihen, wie Schlagzähigkeit, Benzinundurchlässigkeit.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Kraftstoffrohrleitungen bestehen aus Polymer-
40 schichten aus schlagzähmodifiziertem oder schlagzähmodifikatorfreiem und/oder weichmacherhaltigem oder nicht weichgemachtem Homopolyamid, Copolyamid, Polyamidelastomeren oder aus deren Blends, aus HDPE, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren, gepfropften Homopolyolefin oder Copolyolefinen, wobei mindestens eine Polymerschicht aus Polyamid besteht. Die bevorzugten Schlagzähmodifikatoren sind handelsübliche EPM und EPDM-Typen, das heisst durch ungesättigte Carbonsäuren funktionalisierte Homo- oder
45 Copolyolefine.

Die antistatische Schicht der erfindungsgemässen mehrschichtigen Kraftstoffrohrleitungen ist durch einen Oberflächenwiderstand von $<10^3 \Omega$, bevorzugt $<10^4 \Omega$ gekennzeichnet. Sie besteht aus Polyamid, HDPE oder einem gepfropften Homopolyolefin oder Copolyolefin, das 5 bis 40 Gew.%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.% Leitruß enthält, wobei als Leitruß handelsübliche Qualitäten zu verstehen sind. Bevorzugt sind
50 solche Qualitäten, die den Oberflächenwiderstand des Polymeren auf Werte unter 30Ω , bevorzugt unter 20Ω , senken.

An den erfindungsgemässen Rohrleitungen werden keine 6KV/cm übersteigende Spannungen gemessen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemässen Kraftstoffleitungen besteht aus 3
55 Polyamid-Schichten, bevorzugt aus Polyamid 12, von denen bevorzugt die Mittelschicht den Leitruß enthält.

Eine weitere Ausführungsform besteht nur aus 2 Polyamidschichten, von denen eine den Leitruß enthält. Beide Schichten können ausserdem schlagzähmodifiziert sein.

Besteht die antistatisch modifizierte Schicht aus HDPE und mindestens eine weitere Schicht aus Polyamid, z.B. schlagzähmodifiziertem PA6, so empfiehlt sich eine Zwischenschicht aus einem verträglich-machenden funktionalisierten Copolyolefin.

5 Üblicherweise besitzen die erfindungsgemässen Kraftstoffleitungen eine Gesamtrohrdicke von 0,8 bis 2 mm, bevorzugt 1 mm. Die Schichtdicke der antistatischen Schicht beträgt hierbei 5 bis 20 % der Gesamtrohrdicke, bevorzugt 0,1mm.

Die Dicken der übrigen Polymerschichten sind dem Anforderungsprofil entsprechend anzupassen.

10 Erfindungsgemässe Kraftstoffleitungen sind sowohl bezüglich ihrer Kälteschlagfestigkeit nach SAE J 844 und ISO 7628, bezüglich ihrer Berstdruckbeständigkeit nach SAE J 844 als auch bezüglich ihrer statischen Aufladung sowie bezüglich ihrer Peroxidbeständigkeit geprüft worden.

Die Figur 1 zeigt die Messapparatur zur Bestimmung der statischen Aufladung von Kraftstoffrohrleitungen.

15 In einem Kreislaufsystem mit Indolen-Tank (I), Indolen-pumpe (II), Benzinfilter (III) und Schnellverschluss (VI), ist eine zu prüfende Benzinleitung (V) integriert, die bei 23 °C mit 700ml/min durchspült wird. Nach 30 Minuten Wartezeit nimmt die Messstelle (VII) die im Messgerät (IV) angezeigte statische Aufladung auf.

Peroxid - Test:

Reagenzien:

20 Kupfersalzlösung (I) 1ml Nuodex Nuxtra (Kupfersalzlösung ex FORD USA) 99ml Heptan/Toluol 70 : 30
Volumenteile
25 Peroxidlösung (II) 33.5ml 80%iges tertiär
Butylhydroperoxid + 66.5ml Heptan
PN 90: 10ml Kupfersalzlösung (I)
30ml Peroxidlösung (II)
960ml Heptan/Toluol 70 : 30
Volumen-Teile

Durchführung:

35 Zur Prüfung auf ihre Peroxidbeständigkeit werden die Kraftstoffrohrleitungen in 4cm lange Stücke geschnitten, welche unter Zugabe von 50ml frisch zubereiteter PN90-Lösung 7 Tage lang bei 60 °C im Ölbad am Rückfluss gehalten werden. Die Prüfung erfolgt nach SAE J 844d (mit Hammer) bei Raumtemperatur.

40 Die Resultate der oben genannten Prüfungen an erfindungsgemässen Rohren (Beispiele 1 bis 6) sowie an Monoschichtrohrleitungen (Vergleichsbeispiele 1 bis 3) sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Alle Tests wurden an Rohren mit einem Aussendurchmesser von 8mm und einer Gesamtwandstärke von 1mm durchgeführt, deren Schichtaufbauten ebenfalls der Tabelle entnommen werden können. Die in der Tabelle angegebenen Polymertypen sind:

45

50

55

5	Grilamid	XE 3148	EMS-CHEMIE AG Zürich/Schweiz	schlagzähmodifiziertes PA12 mit Weichmacher Viskosität 900 Pa.s/ 270°/122.6N
10	Grilon	R47HW	EMS-CHEMIE AG Zürich/Schweiz	ein hochviskoses, schlagzähmodifiziertes PA6 mit def. Weich- machergehalt Viskosität 20'000 Pa.s/270°/122.6N
15	EVAL F101		Kuraray, Osaka Japan	Ethylen-Vinylalkohol- Copolymer mit 32 mol% Ethylengehalt; MFI 1.3g/ 10min/190°/21.6N; Dichte 1,19; Schmelz- punkt 181°C
20				
25	XE 3153			ein mit 5 Gew.% Malein- säureanhydrid gepfropftes handels- übliches Polypro- pylen MFI (ASTM D-1238)
30				
35				4,0g/10min/230°; Dichte 0.9, Schmelz- punkt 165°C

40 Der in Klammern angegebene Wert des Oberflächenwiderstands in Ω bezieht sich auf das russgefüllte Polymer.

Aus den Resultaten der Beispiele 1 bis 6 ist die Wirkung der antistatischen Schicht klar erkennbar. Diese Mehrschichtrohre erfüllen sämtliche Anforderungen bezüglich Schlagzähigkeit, Benzin- und Peroxidbeständigkeit. Die Ergebnisse der Monorohre der Vergleichsbeispiele zeigen deutlich, dass die Anforderungen mit einem einzigen Polymer nicht erfüllt werden können.

50

55

TABELLE 1

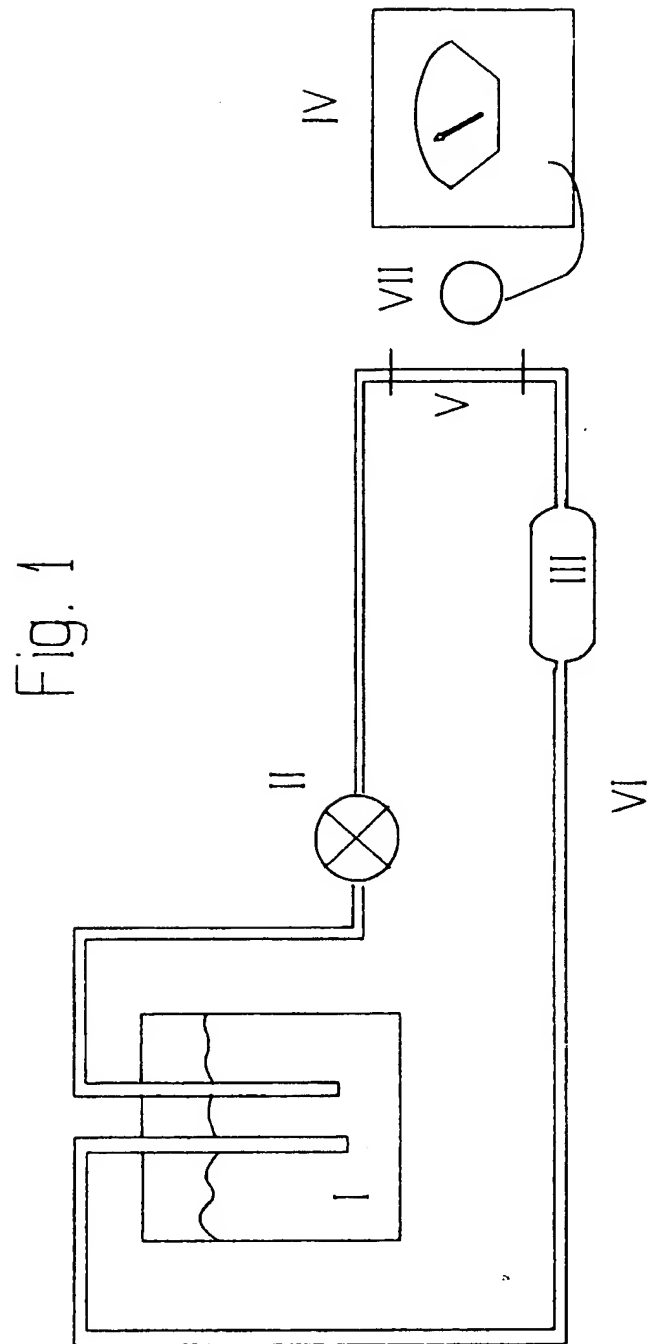
Beispiele	SCHICHTAUFBAU ROHRE 8 x 1 mm	KÄLTESCHLAG MIT SCHLAGWERK SAE J 844 d	KÄLTESCHLAG MIT SCHLAGWERK ISO 7628	SPANNUNGSUFBAU GEMÄSS BEILAGE A KV/cm	BENZINBESTÄNDIGKEIT BERSTDRUCK NACH BENZINLAGERUNG	PEROXID-BESTÄNDIGKEIT
1	Grilamid XE 3148 PA 12 mit 20% Leitruß (10 ⁸) 0.1 mm Aussen 0.45 mm Mitte Grilamid XE 3148 0.45 mm Innen	bestanden	bestanden	6	71 bar	bestanden
2	Grilamid XE 3148 PA 12 mit 25% Leitruß (200) 0.1 mm Aussen 0.45 mm Mitte Grilamid XE 3148 0.45 mm Innen	bestanden	bestanden	1	72 bar	bestanden
3	PA 12 +30% Schlagzähmodifikator +25% Leitruß (250) 0.1 mm Aussen 0.9 mm Mitte Grilamid XE 3148 0.9 mm Innen	bestanden	bestanden	0.01	68 bar	bestanden
4	Grilamid XE 3148 PA 12 +30% Schlagzähmodifikator +25% Leitruß (250) 0.1 mm Aussen 0.9 mm Mitte Grilamid XE 3148 0.9 mm Innen	bestanden	bestanden	0.1	70 bar	bestanden
5	HDPE +25% Leitruß (100) 0.1 mm Aussen Barriere XE 3153 (PP mod) 0.1 mm Mitte Grilon R47 HW 0.8 mm Innen	bestanden	bestanden	0.05	73 bar	bestanden
6	PA 12 +10% Schlagzähmodifikator +25% Leitruß (250) 0.1 mm Aussen HDPE gefropft 0.1 mm Grilon R47 HW 0.25 mm EVAL F 0.1 mm Grilon R47 HW 0.45 mm Innen	bestanden	bestanden	0.1	65 bar	bestanden
Vergleichsbeispiel 1	Grilamid XE 3148 (10 ¹²) 1 mm (100%)	bestanden	bestanden	20	70 bar	bestanden
Vergleichsbeispiel 2	PA 12 +25% Leitruß (200) 1 mm (100%)	nicht bestanden	nicht bestanden	0.1	50 bar	nicht bestanden
Vergleichsbeispiel 3	PA 12 +30% Schlagzähmodifikator +25% Leitruß (250) 1 mm (100%)	bestanden	bestanden	0.1	10 bar	nicht bestanden

55 Patentansprüche

1. Antistatische, kälteschlagzähe und peroxidstabile Kraftstoffleitung für mit niedrigem elektrischen Oberflächenwiderstand, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymer-

Schichten aufgebaut ist, wobei mindestens eine der Schichten mit elektrisch leitenden Additiven modifiziert ist.

2. Kraftstoffleitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mit elektrisch leitenden Additiven modifizierte Schicht einen Oberflächenwiderstand von $< 10^9 \Omega$ aufweist.
3. Kraftstoffleitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Schichten schlagzäh und/oder mit Weichmacher modifiziert ist.
4. Kraftstoffleitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Polymerschichten aus Polyamid besteht.
5. Kraftstoffleitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid ein Homo- oder Copolyamid, ein Polyamidelastomeres oder deren Blend ist, wobei die Monomeren bevorzugt solche mit 6 bis 12 C-Atomen sind.
6. Kraftstoffleitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens je eine der Polymerschichten aus HDPE und/oder einem funktionalisierten Copolyolefin besteht.
7. Kraftstoffleitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Polymerschicht aus einem Ethylenvinylalkohol- Copolymer besteht.
8. Kraftstoffleitung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschicht mit einem Oberflächenwiderstand $< 10^9 \Omega$ entweder aus Polyamid oder HDPE oder einem gepropften Polyolefin-Mono- oder Copolymeren besteht, die mit 5 bis 40 Gew.%, bevorzugt 20 bis 25 Gew.%, Leitruss gefüllt sind.
9. Kraftstoffleitung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Innen- und Aussenschicht aus schlagzähmodifiziertem Polyamid 12 bestehen und die mit Leitruss gefüllte Schicht eine von diesen beiden Schichten oder eine dritte Polyamid 12-Schicht ist.
10. Kraftstoffleitung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Coextrusion hergestellt worden ist.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 3304

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 467 764 (H. KNAPP) * Spalte 2, Zeilen 39-49 *	1	F 16 L 11/12 B 32 B 27/18
A	---	4,5	
X	DE-A-2 832 547 (S. HAENELT) * Seite 6, Zeile 9 - Seite 7, Zeile 8 *	1,8,10	
X	FR-A-2 327 479 (SAMUEL MOORE AND CO.) * Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 35 *	1,2,4,5,10	
A	US-A-3 068 028 (R.L. ELLIOTT et al.) * Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 15 *	1,3	
A	DE-B-1 255 446 (SCHMIDT) * Spalte 1, Zeilen 37-43; Figur 1 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			F 16 L B 32 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		04 November 91	ANGIUS P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			